

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019551
(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/571
C04B 35/626
C04B 35/573

(21)Application number : 11-195706
(22)Date of filing : 09.07.1999

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP
(72)Inventor : ODAKA FUMIO
USHIDA KAZUHIRO
TAKAHASHI KEICHI

(54) SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicon carbide sintered compact having neither remaining silicon nor silicon adhesion, excellent heat resistance and uniformity and high purity and to provide a method for simply producing the sintered compact.

SOLUTION: This silicon carbide sintered compact is obtained by a reaction sintering method having a process for dissolving or dispersing silicon carbide powder and an organic substance composed of at least one or more carbon sources into a solvent to produce a slurry, pouring the slurry into a mold, drying a molded material and calcining the material in a vacuum atmosphere or in an inert gas atmosphere to produce a molding product and a process for immersing the molding product in a liquid silicon source containing at least one or more of silicon compounds and sintering the immersed molding product at 1,500-2,000° C so that silicon in the liquid silicon source sucked up in pores in the molding product by capillarity is reacted with carbon generated from the organic substance composed of the carbon source in the molding product to form silicon carbide and to fill the pores in the molding product with the silicon carbide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19551

(P2001-19551A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テームコード(参考)
C 0 4 B 35/571		C 0 4 B 35/56	1 0 1 M 4 G 0 0 1
35/626			1 0 1 P
35/573			1 0 1 U

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-195706

(22) 出願日 平成11年7月9日 (1999.7.9)

(71) 出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 小高 文雄
埼玉県新座市栗原6-7-10

(72) 発明者 牛田 和宏
東京都小平市小川東町3-5-5

(72) 発明者 高橋 佳智
神奈川県藤沢市円行1873-2

(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 4G001 BA22 BA77 BA78 BB22 BC13
BC25 BC33 BC47 BC52 BD04
BD12 BD15

(54) 【発明の名称】 炭化ケイ素焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコンの残存、付着がなく、耐熱性、均一性に優れ、且つ、高純度な炭化ケイ素焼結体及びその簡易な製造方法を提供する。

【解決手段】 炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質とを溶媒中で溶解、分散して、スラリーを製造した後、それを成型型に流し込み、乾燥し、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、仮焼して、成型体を製造する工程と、該成型体を、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含む液状のケイ素源に浸漬した後、1500～2000℃の温度範囲で焼結することにより、毛細管現象により成型体中の気孔に吸い上げられた液状のケイ素源中のケイ素と、成型体中において該炭素源からなる有機物質から発生した炭素とを反応せしめて炭化ケイ素を生成させて成型体中の気孔を埋める工程と、を有する反応焼結法により得られることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質とを溶媒中で溶解、分散して、スラリーを製造した後、それを成形型に流し込み、乾燥し、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、仮焼して、成形体を製造する工程と、
該成形体を、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含む液状のケイ素源に浸漬した後、1500～2000℃の温度範囲で焼結することにより、毛細管現象により成形体中の気孔に吸い上げられた液状のケイ素源中のケイ素と、成形体中において該炭素源からなる有機物質から発生した炭素とを反応せしめて炭化ケイ素を生成させて成形体中の気孔を埋める工程と、
を有する反応焼結法により得られることを特徴とする炭化ケイ素焼結体。

【請求項2】 前記炭化ケイ素粉末の平均粒径が0.01～10 μ mの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の炭化ケイ素焼結体。

【請求項3】 前記炭化ケイ素焼結体の体積抵抗値が、10⁹ $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の炭化ケイ素焼結体。

【請求項4】 炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質とを溶媒中で溶解、分散して、スラリーを製造する工程と、
該スラリーを成形型に流し込み、乾燥し、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、仮焼して成形体を製造する工程と、
該成形体を、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含む液状のケイ素源に浸漬した後、1500～2000℃の温度範囲で焼結することにより、毛細管現象により成形体中の気孔に吸い上げられた液状のケイ素源中のケイ素と、成形体中において該炭素源からなる有機物質から発生した炭素とを反応せしめて炭化ケイ素を生成させて成形体中の気孔を埋める工程と、
を有することを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項5】 前記液状のケイ素源が、テトラアルコキシシランの重合体であることを特徴とする請求項4に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項6】 前記スラリーを形成する工程、又は、前記成形体を製造する工程において、窒素源となる物質を添加することを特徴とする請求項4に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として有用な、耐熱性に優れ、且つ、高純度の炭化ケイ素焼結体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、炭化ケイ素は1000℃を超える高温下においても良好な強度、耐熱性、耐熱衝撃性、耐摩耗性を有することから高温領域で使用される材料として注目されおり、近年、半導体の製造治具として石英の代替材料として使用されている。上記の炭化ケイ素からなる焼結体を製造する方法の一つとして、反応焼結法がある。この反応焼結法は、先ず、炭化ケイ素粉末と炭素粉末とを溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造する。次に、得られた混合粉体を鑄込み成形型、押出し成形型、プレス成形型等に流し込み乾燥させ、グリーン体を得る。次に、得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、加熱し、溶融した金属シリコン中に浸漬し、グリーン体中の遊離炭素と毛細管現象によりグリーン体中に吸い上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素焼結体を得る。

【0003】 このような炭化ケイ素焼結体は、半導体製造用治具等に用いるために高純度が求められているが、その達成は困難であり、例えば、酸化膜法焼結体表面にSiO₂酸化膜を形成させこの膜内に不純物元素を閉じ込め、ふっ酸等で酸化膜を溶解除去して高純度化する方法や、含浸前に真空下、2000℃前後で仮焼させ不純物を取り除き高純度化する方法などが提案されている。前者は専用の酸化炉及び酸を取り扱うためその処理設備が必要となり、後者では一工程増えることになる。また、CVDにより焼結体表面をコートする方法もあるが、いずれにしても工程が増えコストアップとなる。純度に着目すれば、使用されるカーボンブラックなどの炭素が、その製造上或いは吸着性などの特性上多くの不純物元素を含む可能性を残している。

【0004】 また、炭化ケイ素焼結体中には、炭素とシリコンのバランスによっては、未反応の金属シリコンが残る可能性があり、それを考慮すれば、炭化珪素の特徴である高温での使用には制限があり、残存する金属シリコンの融点(1420℃)以下の使用に限られる。また、金属シリコンを溶融して成形体を浸漬する際に、加熱により酸化した微量のシリコンが成形体表面に付着、析出して成形体表面に金属シリコンの薄膜を形成するという問題もあった。この未反応シリコンの残存を防止し、Si/C比を制御するために炭化ケイ素粉末に対して所定量の炭素粉末を添加混合したスラリーを製造する場合、両者の粉体の比重や粒子径が大きく異なることから、均一のスラリーを調製することが困難であり、分散媒の量や界面活性剤の量を増加する方法がとられているが、前者は、緻密なグリーン体の製造を阻害し、後者は界面活性剤に起因する不純物が増加する懸念があり、いずれの方法も好ましくない。また、金属シリコンの析出を防止するために、溶融金属シリコンの容器を成形体を浸漬させる部分以外は隔壁などを形成して被覆する方法も検討されているが、装置の複雑化をまねき、その汎用性を低下させるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、シリコンの残存、付着がなく、耐熱性、均一性に優れ、且つ、高純度な炭化ケイ素焼結体及びその簡易な製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、液状の炭素発生物質を原料に用い、さらに、反応焼結に必要なケイ素を金属シリコンではなく、ケイ素源から供給することで、この目的にかなう炭化ケイ素焼結体が得られることを見だし、本発明を完成した。

即ち、本発明の炭化ケイ素焼結体は、

<1>炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質とを溶媒中で溶解、分散して、スラリーを製造した後、それを成形型に流し込み、乾燥し、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、仮焼して、成形体を製造する工程と、該成形体を、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含む液状のケイ素源に浸漬した後、1500~2000℃の温度範囲で焼結することにより、毛細管現象により成形体中の気孔に吸い上げられた液状のケイ素源中のケイ素と、成形体中において該炭素源からなる有機物質から発生した炭素とを反応せしめて炭化ケイ素を生成させて成形体中の気孔を埋める工程と、を有する反応焼結法により得られることを特徴とする。

【0007】<2>前記炭化ケイ素粉末の平均粒径が0.01~10μmの範囲にあることを特徴とする。

<3>前記炭化ケイ素焼結体の体積抵抗値が、 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

【0008】また、請求項4に係る本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、<4>炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質とを溶媒中で溶解、分散して、スラリーを製造する工程と、該スラリーを成形型に流し込み、乾燥し、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、仮焼して成形体を製造する工程と、該成形体を、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含む液状のケイ素源に浸漬した後、1500~2000℃の温度範囲で焼結することにより、毛細管現象により成形体中の気孔に吸い上げられた液状のケイ素源中のケイ素と、成形体中において該炭素源からなる有機物質から発生した炭素とを反応せしめて炭化ケイ素を生成させて成形体中の気孔を埋める工程と、を有することを特徴とする。このような製造方法により得られる炭化ケイ素焼結体は、反応焼結法により製造されながら、SiとCとの化学量論的なバランスに優れ、焼結体中や焼結体表面に未反応のシリコンの残存がなく、耐熱性に優れ、高純度の炭化ケイ素焼結体となり、密度が、 2.90 g/cm^3 以上で、金属などの不純物の含有量を極めて少なくすることができる。

<5>前記液状のケイ素源が、テトラアルコキシシランの重合体であることを特徴とする。また、<6>前記ス

ラリーを形成する工程、又は、前記成形体を製造する工程において、窒素源となる物質を添加することで、体積抵抗値が、 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、放電加工可能な炭化ケイ素焼結体とすることもできる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の炭化ケイ素焼結体は、第1に、反応焼結法に使用するグリーン体、成形体の製造に際し、炭化ケイ素粉末と共に、好ましくは液状の炭素源を用いることを特徴としている。

【0010】本発明の炭化ケイ素焼結体は、反応焼結法により得られる。以下に好適な反応焼結法について詳しく説明する一般的に、反応焼結法は、炭化ケイ素粉末を製造する工程と、炭化ケイ素粉末を含むスラリーを製造する工程と、スラリーからグリーン体を製造する工程と、グリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程とを有する。本発明において、グリーン体とは、スラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる、多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体のことを指す。

【0011】前記炭化ケイ素粉末を製造する工程は、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程である。

【0012】前記炭化ケイ素粉末からスラリーを製造する工程は、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質とを溶媒中に溶解、分散する工程である。溶媒中に溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、スラリーからグリーン体を製造する工程で、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

【0013】前記スラリーからグリーン体を製造する工程は、スラリーを成形型に流し込む、所謂、鑄込み成形の工程である。ここで、引き続き行われる浸漬の際の保形性を向上させるため、グリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、仮焼きして炭化ケイ素成形体を得る。

【0014】前記成形体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程は、成形体を液状のケイ素源に浸漬し、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、1500~2000℃に加熱、焼結して、毛細管現象により成形体中の気孔に浸透したケイ素源からのシリコンと成形体中の遊離炭素とを反応せしめて炭化ケイ素とし、成形体中の気孔を埋める工程である。この工程により、成形体を反応焼結させて、炭化ケイ素焼結体が得られる。

【0015】炭化ケイ素粉末を製造する工程をさらに詳しく説明する。前記反応焼結法において、炭化ケイ素焼結体の原料として用いられる炭化ケイ素粉末は、 α 型、

β 型、非晶質或いはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

【0016】この β 型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β 型炭化ケイ素粉末を用いることができる。

【0017】炭化ケイ素粉末の平均粒径は、高密度化の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、0.01~10 μ m程度、さらに好ましくは、0.05~5 μ mである。粒径が、0.01 μ m未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが、困難となり易く、10 μ mを超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため、好ましくない。

【0018】高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる。

【0019】前記ケイ素化合物を含むケイ素源（以下、適宜、ケイ素源と称する）としては、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選ばなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラ）及びテトラアルコキシシランの重合体が用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からはエトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2~15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前記反応焼結法において酸化ケイ素とは、SiO₂の他、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシ基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0020】これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

【0021】前記加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源（以下、適宜、炭素源と称する）として

は、液状のもの他、液状のものと固体のものとを併用することができ、残炭率が高く、且つ触媒若しくは加熱により重合又は架橋する有機化合物、具体的には例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマーが好ましく、その他、セルロース、蔗糖、ビッチ、タール等の液状物が挙げられ、特にレゾール型フェノール樹脂が好ましい。これら炭素源は、単独で用いてもよいし、2以上併用してもよい。また、その純度は目的により適宜制御選択が可能であるが、特に高純度の炭化ケイ素粉末が必要な場合には、各金属を5ppm以上含有していない有機化合物を用いることが望ましい。

【0022】高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

【0023】前記反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO₂ガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0~2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.5以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は粒成長を抑制する効果を持つため、粒子形成の目的に応じて適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧で焼成する場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前記C/Si比の範囲に限定するものではない。

【0024】前記反応焼結法において、ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥して粉末を得るために、ケイ素源と該有機化合物を含む炭素源との混合物を硬化して粉末とすることも必要に応じて行われる。硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法が挙げられる。硬化触媒としては、炭素源に応じて適宜選択できるが、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン類等を用い

る。これらの混合触媒を溶媒に、溶解又は分散させて混合させる。溶媒としては、低級アルコール（例えばエチルアルコール等）、エチルエーテル、アセトン等が挙げられる。

【0025】ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥した粉末は、加熱炭化される。これは窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中800℃～1000℃にて30分～120分間、該粉末を加熱することにより行われる。

【0026】さらに、この炭化物をアルゴン等の非酸化性雰囲気中1350℃～2000℃で加熱することにより炭化ケイ素が生成する。焼成温度と時間は希望する粒径等の特性に応じて適宜選択できるが、より効率的な生成のためには1600℃～1900℃での焼成が望ましい。

【0027】また、より高純度の炭化ケイ素粉末を必要とする時には、前述の焼成時に2000～2100℃にて5～20分間加熱処理を施すことにより不純物をさらに除去できる。

【0028】また、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平9-48605号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と、得られた炭化ケイ素粉末を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、2000℃～2100℃の温度において5～20分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程とを含み、前記2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5ppm以下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により前記粒度に適合するように処理する。

【0029】得られた焼結体に導電性を付与するために窒素を導入することができるが、炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

【0030】次に、炭化ケイ素粉末からそのスラリーを製造する工程についてさらに詳しく説明する。炭化ケイ

素粉末からスラリーを製造する工程は、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質を溶媒中に溶解又は分散して、スラリーを製造するが、溶媒中に溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

【0031】炭化ケイ素粉末からスラリーを製造する工程において、前記炭化ケイ素粉末と共に用いられる炭素源からなる有機物質としては、加熱により炭素を生成する、所謂炭素源と称される物質が用いられ、加熱により炭素を生成する有機化合物が挙げられる。炭素源からなる有機物質は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0032】加熱により炭素を生成する有機化合物としては、導電性が付与されているものが好ましく、具体的には、残炭率の高いコールタールピッチ、ピッチタール、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらは炭化ケイ素粉末と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性或いは熱融解性のように加熱することにより軟化するもの或いは液状となるものが好適に用いられるが、なかでも、得られる成形体の強度が高いフェノール樹脂、特に、レゾール型フェノール樹脂が好適である。

【0033】このスラリー製造工程において用いられる溶媒としては、水でもよいが、例えば好適な加熱により炭素を生成する有機化合物であるフェノール樹脂に対しては、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。また、この炭素源からなる有機物質、及び溶媒についても不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

【0034】炭化ケイ素粉末からスラリーを製造する工程において、有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコール、ウレタン樹脂（例えば水溶性ポリウレタン）等が好適に用いられる。また、その他、消泡剤を添加してもよい。消泡剤としては、シリコーン系消泡剤等が挙げられる。

【0035】炭化ケイ素粉末と混合される炭素源からなる有機物質の添加量は、炭素量として、10%～50%が好ましく、さらに好ましくは15%～40%である。10%未満であるとグリーン体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程でシリコンを浸透させSiCに転化させる際、炭素が不足し、反応に預からないSiが気孔内に残ることになるため、耐熱性が不足し、さらに所望により付与しようとする導電性が得られ難くなる。また、50

%を超えるとスラリーのチクソトロピックが大きくなり易く、成形性が劣る傾向があり、実用上実施できないことがある。

【0036】導電性を付与するとき、このスラリー製造工程において窒素を導入する場合は、まず炭化ケイ素粉末と、炭素源からなる有機物質と、窒素源からなる有機物質と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源からなる有機物質と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質とを、水、エチルアルコールなどの溶媒に溶解、分散した後、炭化ケイ素粉末と十分に攪拌混合することが好ましい。

【0037】この反応焼結法において、各工程の攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、10～30時間、特に、16～24時間にわたって行うことが好ましい。

【0038】スラリー状の混合粉体からグリーン体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。スラリー状の混合粉体を型に流し込み成形するには、一般的に鑄込み成形が好適に用いられる。スラリー状の混合粉体を鑄込み成形時の成型型に流し込み、放置、脱型した後、50～60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去することにより、規定寸法のグリーン体を得ることができる。

【0039】ここで、液状ケイ素源に浸漬する前に、一度仮焼を行って成形体を製造するが、この仮焼は、加熱により炭素源から発生する炭素を燃焼させることなく、次工程における反応焼結に与らせるために、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気で行うことが必要である。この仮焼を行うと、成形体が形成されて、液状ケイ素源導入の際の保形性、安定性が増すと共に、この過熱により発生した炭素が炭化ケイ素粉末粒子の周囲を被覆するように配置されるため、反応焼結におけるケイ素化合物との反応がより均一に行われるようになり、また、仮焼により不純物の一部も除去されて純度向上の観点からも好ましい。

【0040】次に、成形体から炭化ケイ素焼結体を製造する工程についてさらに詳しく説明する。上記工程を経て製造された成形体を、液状のケイ素源に浸漬し、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、1500～2000℃の温度範囲に加熱して、焼結を行う。成形体を液状ケイ素源中に浸漬することにより、液状ケイ素源が、毛細管現象により成形体中の気孔に浸透し、加熱により発生したケイ素と成形体中の炭化ケイ素粉末を被覆する炭素とが反応する。この反応により炭化ケイ素が生成し、成形体中の気孔が生成された炭化ケイ素によって充填される。ケイ素と炭素との反応は、炭化ケイ素粉末を製造する工程で示したように1420～2000℃程度で起こるので、焼結は、1500～2000℃の温度範囲で行うことが好ましい。成形体を液状のケイ素源に浸漬する

場合、成形体の全部を液状ケイ素源に浸漬する必要はなく、成形体の一部を浸漬すれば、毛管現象によりケイ素源が順次、成形体内の空隙に浸透する。成形体をケイ素源に浸漬する時間は、特に限定されず、成形体の大きさや形状、成形体中の炭素の量により適宜決定すればよい。

【0041】焼結温度は、1500～2000℃の範囲、好ましくは、1600～1800℃の範囲である。この焼結温度が1500℃未満では反応が十分に行われず、また2000℃を超えると炭化ケイ素粉末が粒成長を起こし、緻密化が困難となり、いずれも好ましくない。

【0042】ここで用いる液状のケイ素源としては、炭化ケイ素粉末の製造に使用される液状のケイ素源、即ち、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシランの重合体を用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられ、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシラン及びそのオリゴマーが好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

【0043】上記のように成形体中に含まれる炭素とケイ素とを反応させて、生成した炭化ケイ素が成形体中の気孔を埋めることにより、気孔中及び焼結体表面の金属シリコン成分の残存、付着がないため耐熱性に優れ、均質で且つ高純度の炭化ケイ素焼結体が得られる。焼結工程中に、ケイ素現に含まれるケイ素以外の原子、例えば、炭素、酸素、水素などは、炭酸ガスや水蒸気として放出されて焼結体に残存することはなく、系外へ排出されるとともに、この放出に伴ってケイ素源等に含まれる不純物も系外に排出されるので、純度の観点からも好ましい反応焼結法であるといえる。また、上記いずれかの方法により窒素を導入した成形体を用いれば、良好な電気的特性を有する炭化ケイ素焼結体が得られる。好ましい導電性を達成するためには、焼結体中の窒素の含有量は150ppm以上、好ましくは200ppm以上であり、安定性の観点から、窒素は固溶状態で含まれることが好ましい。

【0044】ここで、炭化ケイ素焼結体に導電性を付与するために窒素を導入する方法について簡単に説明する。窒素導入工程を有する反応焼結法においては、先に述べたように、窒素を導入する方法としては、炭化ケイ素粉末を製造する工程において、ケイ素源、炭素源と同

時に、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質を添加する方法、炭化ケイ素粉末からスラリーを製造する工程において、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種の炭素源からなる有機物質とを溶媒中に溶解、分散する際に、少なくとも1種以上の窒素源からなる有機物質を同時に溶媒中に添加し、溶解、分散する方法が挙げられる。

【0045】前記窒素源からなる有機物質としては、加熱により窒素を発生する物質が好ましく、例えば、高分子化合物（具体的には、ポリイミド樹脂、及びナイロン樹脂等）、有機アミン（具体的には、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア、トリエチルアミン等、及びこれらの化合物、塩類）の各種アミン類が挙げられ、これらの中でも、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。また、ヘキサミンを触媒として合成したフェノール樹脂であり、その合成工程に由来する窒素を樹脂1gに対して2.0mmol以上含有するフェノール樹脂も、窒素源として好適に用いることができる。これら窒素源からなる有機物質は、単独で用いてもよいし、2以上併用してもよい。

【0046】前記窒素源からなる有機物質の添加量としては、炭化ケイ素粉末を製造する工程時に、ケイ素源と炭素源と同時に添加する場合、ケイ素源1gあたり窒素が1mmol以上含有することが好ましいので、ケイ素源1gに対して80 μ g~1000 μ gが好ましく、また、炭化ケイ素粉末からスラリーを製造する工程時に、炭化ケイ素粉末と、少なくとも1種以上の炭素源からなる有機物質と同時に添加する場合、炭化ケイ素粉末1gあたり窒素が0.7mmol以上含有することが好ましいので、炭化ケイ素粉末1gに対して200 μ g~2000 μ gが好ましく、1500 μ g~2000 μ gがさらに好ましい。

【0047】本発明の炭化ケイ素焼結体は、不純物元素の総含有量が、好ましくは10ppm未満、さらに好ましくは5ppm未満の炭化ケイ素焼結体であることが好適である。本発明の炭化ケイ素焼結体の不純物含有量は、10ppm未満が好ましいが、化学的な分析による不純物含有量は、参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度炭化ケイ素焼結体を汚染するかを種々の手段により評価している。なお、ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、且つ、原子番号3以上であり、炭素原子、窒素原子及びケイ素原子を除く元素をいう。

【0048】本発明の製造方法に用いる装置としては、反応焼結法において、前記加熱条件を満たしうるものであれば、特に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を

使用することができる。

【0049】本発明の炭化ケイ素焼結体は、使用目的に応じて、加工、研磨、洗浄等の処理が行なわれる。本発明の製造方法で得られた炭化ケイ素焼結体は、放電加工により、半導体製造部品、電子情報機器用部品等の使用に供されることが好適である。

【0050】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨を超えない限り本実施例に限定されるものではない。

（実施例1）炭化ケイ素粉末として、中心粒径1.1 μ mの高純度炭化ケイ素粉末（特開平9-48605号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量5ppm以下の炭化珪素：1.5重量%のシリカを含有）700gを、炭素源からなる有機物質としてフェノール（住友金属化工製）300gと、解膠剤としてポリアクリル酸アンモニウム10gとを溶解したエタノール600gに入れ6時間ボールミルにて分散混合した後、粉体粘着剤としてポリビニルアルコール（関東化学製、MW1000）3gと、シリコーン消泡剤（信越化学（株）製「KM72A」）1gを添加し、さらに10分間ボールミルで分散混合し、粘度3ボイズのスラリーを製造した。

【0051】このスラリーを長さ100mm、幅50mm、厚み5mmの石膏モールドに鑄込み、24時間自然乾燥（22℃）させ、1800℃にて0.2時間仮焼して、炭素を有する成形体を製造した。

【0052】次にこの成形体を、液状のテトラエトキシシランに浸漬し、成形体中に毛細管現象により成形体中に浸透させ、アルゴン雰囲気下で1700℃まで昇温して、その温度に30分保持することにより、成形体の炭素と毛細管現象により成形体中に浸透したケイ素源から発生したケイ素とを反応させ、生成した炭化ケイ素により成形体中の気孔を充填させて実施例1の炭化ケイ素焼結体を製造した。

【0053】（比較例1）実施例1において、炭素源からなる有機物質に代えてカーボンブラック粉末150g及び分散媒として水500gを用いた以外は、実施例1と同様にしてスラリーを調整したが、均一のスラリーを形成できず、解こう剤を5g添加してスラリーを製造した。その後の工程は実施例1と同様にして比較例1の炭化ケイ素焼結体を製造した。

【0054】＜評価＞得られた実施例1及び比較例1の炭化ケイ素焼結体について、それぞれ耐熱性試験を行った。また、不純物量を測定した。結果を表1に示す。

【0055】（耐熱性試験）アルゴン雰囲気下、1500℃に加熱し、加熱処理前後の重量変化を観察した。

【0056】（不純物の測定）サンプルの表面をフッ酸／硝酸／硫酸=5/2/3の混酸で洗浄後、同一の混酸でサンプルを分解した。この分解を2回行ない、3回目の分解液を試料とし、ICP-MSにより各元素を分析

した。

【0057】

【表1】

	実施例1	比較例1
耐熱性(重量変化(%))	≈0	-4.8
不純物含有量 (ppm)		
B	0.03	0.77
Na	0.00	0.04
Al	0.00	0.02
K	0.01	0.01
Ca	0.00	0.00
Cr	0.00	0.06
Fe	0.11	1.69
Ni	0.00	0.13

【0058】表1より、実施例1の炭化ケイ素焼結体は、耐熱性に優れ、且つ、不純物の含有量も少ないこと

が確認された。

【0059】(比較例2)実施例1において、エチルシリケートに浸漬するかわりに、1450～1700℃に加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬した以外は、実施例1と同様にして比較例2の炭化ケイ素焼結体を製造した。得られた焼結体は、表面に薄い金属シリコンの析出膜が形成され、一部の表面に金属光沢が見られた。

【0060】

- 10 【発明の効果】以上により、本発明の炭化ケイ素焼結体は、シリコンの残存、付着がなく、耐熱性、均一性に優れ、且つ、高純度であるという優れた特性を有していた。また、本発明の製造方法によれば、前記優れた特性を有する炭化ケイ素焼結体を容易に製造することができる。